

009437864

WPI Acc No: 1993-131383/ 199316

Resin coating process giving improved inter-laminar adhesion - by
applying two layers of curable resin to base and electron beam curing

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5070605	A	19930323	JP 91233263	A	19910912	199316 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91233263 A 19910912

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5070605	A	6	C08J-003/28		

Abstract (Basic): JP 5070605 A

Method involves (a) applying paste (I) contg. electron beam-curing resin to a base material, (b) applying paste (II) consisting of electron beam curing resin to the coated base material and (c) curing paste (I) and paste (II) at the same time with an electron beam.

The electron beam curing resin is unsatd. polyester resin, polyester (meth)acrylate resin, epoxy (meth)acrylate resin, polyurethane (meth)acrylate resin, polyether(meth)acrylate resin, polyallyl cpd., polyvinyl cpd., polyacrylate silicone resin, polybutadiene, etc.. Other thermosetting resins (e.g., amino resin, phenol resin, epoxy resin, etc.) or thermoplastic resin (e.g., polyethylene, polypropylene, etc.) various engineering plastics, metal powder (gold, silver, copper, nickel, carbon, etc.) and filler (silica, kaolin, titanium oxide, etc.) can be added to the pastes.

USE/ADVANTAGE - The method can be applied to pastes used in electronic parts, e.g., electroconductive paste, insulating paste or various resists (which are used as double layer composites). It greatly can reduce the thermal effect on the base plate and gives long term reliability. The method improves adhesion between layers as well as productivity

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70605

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/28	C F J	9268-4F		
7/00	3 0 2	7258-4F		
// H 0 5 K 3/12		D 6736-4E		
3/28		D 6736-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-233263

(22)出願日 平成3年(1991)9月12日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 大塚 雅彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 樋口 正男

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ペーストの硬化方法

(57)【要約】

【構成】 (A) 電子線硬化性樹脂を含有するペースト a を基材に塗布し、該塗布物上に (B) 電子線硬化性樹脂からなるペースト b を被覆し、電子線を用いてペースト a およびペースト b を硬化させることを特徴とするペーストの硬化方法。

【効果】 この硬化方法は、電子線を用いているため加熱硬化に比べて基板への熱の影響が大巾に低減でき、長期信頼性が向上する。また、2つのペースト層を電子線で一度に硬化させるため、生産性の向上とともに、層間の密着性が向上する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 電子線硬化性樹脂を含有するペーストaを基材に塗布し、該塗布物上に (B) 電子線硬化性樹脂からなるペーストbを被覆し、電子線を用いてペーストaおよびペーストbを硬化させることを特徴とするペーストの硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ペーストの硬化方法に関するものであり、さらに詳しくは、電子部品の一部として使用されるペーストたとえば導電性ペースト、絶縁ペースト、各種レジストを二層複合化して実用上使われる用途で、ペースト二層を電子線を用いて一度に硬化させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近のエレクトロニクスの発展に伴い、各種機能を有するペーストの開発が急速に進展している。特に近年、プリント基板周辺の技術進歩に伴い、フォトリソ、絶縁ペースト、抵抗ペースト、導電性ペーストの使用量が飛躍的に伸長しており、技術的にも改良が進んで機能の向上が図られている。これらのペーストはプリント基板上に単独で用いられることは少く、少くとも二層からなっており、各々のペーストの機能が独立に働き、かつその層間では密着していなければならない。

【0003】 しかしながら、信頼性に対する要求は年々苛酷なものとなり、高度の耐熱性、接着性、耐湿性、長期信頼性を有するペーストの出現が強く望まれている。これに対しペースト自身の特性を向上させることはすでに検討されており、その性能も単独では先の要求性能に対しかなり満足のゆくペーストは出現しつつある。しかし、これらのペーストは先に述べたように、単独でプリント基板に使われることはないため、一層一層が特性上高度なものであっても、二層以上の構造を形成した時、場合によってはその特性が発揮されないことがある。

【0004】 その原因として、ペースト層間の密着性が悪い、ペーストを硬化させる時プリント基板が大きくダメージを受け、それが原因となりペースト自身の性能が低下する等が考えられる。ペーストを硬化させる方法はいくつかあるが、大別すると①加熱による硬化反応、②紫外線による硬化反応、③電子線による硬化反応が挙げられる。加熱による硬化は一般によく用いられるが、ペーストを各々硬化させるために、加熱が数回になることもある。そのため基板自身の劣化や変形を起こし易く、長期信頼性を損うことがある。また、ペースト間の密着性も充分でなくペーストの性能が発揮されない。したがって、プリント基板へのダメージを低減させる短時間硬化、およびペースト層間の密着性を向上させるペーストが求められるが熱硬化タイプのペーストでは満足するものはない。

2

【0005】 ①の加熱硬化のみのペースト組み合わせに対して、たとえば、上記①、②、③の硬化方法から考えると①+②、①+③、②+①、②+②、②+③、③+①、③+②、③+③の組み合わせが挙げられる。しかしながら、①+②、①+③は①のみに比べ加熱のエネルギーは低減されるものの、未だ加熱を行っていること、層間の密着性が不良であることから問題があり実用的でない。また、②+①、②+②、②+③の場合、②の紫外線の光透過能力の点から、ペーストの原料として使用可能なフィラーの種類と量は限定されてしまう結果、極く限られた用途のみでしか使用できない。また光開始剤、増感剤を多量に使用するため、塗膜の劣化が起り易く、長期信頼性が低い。また層間の密着性もいずれの場合においても不良である。つぎに、③の電子線硬化の場合、フィラーの制限、あるいは開始剤等による劣化の問題もない。但し、③+①の（電子線+熱）硬化、③+②（電子線+紫外線）硬化においては、特に層間の密着性の問題が残されており、実用的でない。したがって、③+③の硬化システムが、プリント基板への熱劣化の影響が少く、層間の密着性をも満足されるものと考えられる。

【0006】 最近、低エネルギー型電子線加速装置の普及により、従来程大がかりな装置が必要でなくなり、手軽になったため、数多くの電子線硬化に関する技術の開示がなされるようになった。たとえば、特開平2-51297号公報には、一旦電子線硬化させたうえに、さらに電子線で硬化する被覆組成物を塗布し、電子線で硬化させる技術が記載されている。しかし、一旦電子線で硬化させたペースト層のうえに、さらに電子線でペーストを硬化させていることから、他の硬化システムに比べ信頼性の改良はあるものの、層間の密着性に問題がありまだまだ満足されるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、基板への熱を低減し、かつペースト間の密着性を向上させ、かつ高温、高温の環境下でも長期の信頼性を保持できる新規なペーストの硬化方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 電子線硬化性樹脂を含有するペーストaを基材に塗布し、該塗布物上に (B) 電子線硬化性樹脂からなるペーストbを被覆し、電子線を用いてペーストa及びペーストbを硬化させることを特徴とするペーストの硬化方法である。

【0009】 本発明の電子線硬化性樹脂としては、例えば分子鎖内あるいは側鎖に不飽和基を有している樹脂が挙げられる。具体的には、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ポリウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエーテル（メタ）アクリレート樹脂、ポリアリル化合物、ポリビニル化合物、ポリアクリレート化シリコン樹脂およびポリブタジエンなどを挙げることが

できる。好ましくは、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂である。これらの樹脂は、単独あるいは混合して使用できる。

【0010】また減粘を目的とした不飽和基を有するモノマーやオリゴマー、例えば（メタ）アクリル酸エステル、具体的には（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、ポリ（メチレングリコール）ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ポリ（メタ）アクリレート等、（メタ）アクリル酸、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルトリメリテート、トリアリルイソシアヌレートなどを併用してもよい。

【0011】本発明のペーストaは必要に応じて、電子線硬化性樹脂以外の樹脂を添加してもよい。たとえば熱硬化性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート樹脂、シリコン樹脂、マレイミド樹脂等が挙げられ、好ましくは、アミノ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート樹脂であり、電子線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂の比率は、90/10~10/90の重量比が好ましく、さらに好ましくは75/25~25/75の重量比である。

【0012】本発明のペーストaには、必要に応じて熱可塑性樹脂を添加してもよい。たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、6,6-ナイロン、6-ナイロン等が挙げられ、また各種エンジニアリングプラスチックが挙げられる。本発明のペーストaには、必要に応じてフィラー、添加剤、溶剤を添加してもよい。フィラーとしては、金属粉、充填材が挙げられ、金属粉としては、金、銀、銅、銀メッキ銅粉、銀-銅複合粉、銀-銅合金、ニッケル、カーボン、クロム、パラジウム等が挙げられ、充填材として、シリカ、カオリン、酸化チタン、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレイ、ケイソウ土等が挙げられる。添加剤としては、流動調整剤、消泡剤、分散剤、染料、有機・無機顔料、カップリング剤等が挙げられ、有機・無機顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、チタン白、黄鉛等が挙げられる。

【0013】本発明のペーストbには、ペーストaと同様に、必要に応じて、電子線硬化性樹脂以外の樹脂、フィラー、添加剤、溶剤を添加してもよい。本発明中のペーストa、およびペーストbを作製する方法は、通常の塗料・インキを作製する方法を適用することができる。たとえば、三本ロールによる混合、ニーダーによる混合、ボールミルによる混合等が挙げられる。これらにより均一に混練し、作製することができる。

【0014】本発明中のペーストa、ペーストbを基材に塗布する方法は、目的に応じて種々の手法が用いられる。たとえば、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、あるいはスプレー塗装、ローラ塗装、ハケ塗装、キャストイング、スピンコーティング等の塗布方法が挙げられる。塗布される基材については紙・フェノール基板、紙・ポリエステル基板、ガラス・エポキシ基板、ガラス・ポリイミド基板、セラミックス基板、絶縁被覆した金属基板等が挙げられる。金属基板以外においても、絶縁被覆された基板でもよい。またプラスチック成型物、金型加工物に至るまで、巾広く使用できる。

【0015】本発明のペーストaが溶剤を含む場合、塗布後必要に応じて常温または加熱により溶剤を除去してもよい。ペーストbを塗布する前のペーストbの状態は、ウェットでもドライでもよい。本発明のペーストbが溶剤を含む場合、ペーストaに塗布後、必要に応じて常温または加熱により溶剤を除去してもよい。

【0016】本発明の硬化は電子線の照射で達成される。電子線硬化は、塗布物を空气中または不活性ガス雰囲気中で電子線を照射することによって達成される。電子線照射方式については、カーテンタイプ、ラミナータイプ、ブロードビームタイプ、エリアビームタイプ、バルスタイプ等の非走査方式、および低エネルギー、中エネルギーの走査方式等、いずれの方式も使用できる。照射条件は特に限定はないが、電流1~100mA、加速電圧150~1000kV、照射線量1~30Mradの範囲が望ましい。

【0017】本発明の硬化方法において、電子線照射前、照射中または照射後に加熱を行うこともできる。加熱を行う手段としては特に制限されるものではなく、広く一般に行われる方法、例えば熱風による加熱、誘電加熱によるものや、遠赤外線による加熱を用いることができる。加熱の時間および温度については使用するペースト組成物によって様々であり、塗膜の特性が最大限発揮できる条件を選定すればよい。熱硬化性樹脂のみをバインダーに用いたペースト組成物より加熱条件は、著しく低温短時間で十分な効果を上げることができる。例を挙げると、50℃/5分間や、270℃/20秒である。

【0018】

【実施例】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの例に限定されるものではない。

【0019】

【参考例1】（ペーストaの調整方法）

表1に示す諸成分を、溶解混合した。

【0020】

【参考例2】（ペーストbの調整方法）

表2に示す諸成分を、三本ロールを使用して均一に混練させ調整した。

【0021】

【実施例1～11】前記参考例1で調整したペーストaを、表3に示す条件にてフェノール基板上に40 μ の厚みに塗布し、所定条件で加熱を行い脱溶剤を行った。その後ペーストbを塗布し、所定条件で加熱（必要に応じて）と電子線照射を行い、ペーストa、bを硬化させた。加熱は遠赤外線装置を、電子線照射はウシオ電気（株）製ユニットロン200/200（N₂ガス雰囲気中で加速電圧200kV、吸収線量10Mradの条件下で電子線を照射。この時の照射時間は約20秒）を用いた。

【0022】硬化塗膜の評価結果を表3、表4に示す。尚、硬化塗膜の試験方法は次のとおりである。

（硬化塗膜の試験方法）

（i）密着性試験

ゴバン目密着試験を行い、①残数、②ハガレ箇所を確認した。

（ii）ハンダ浸漬試験

硬化塗膜を260℃の溶融ハンダ浴（Sn60/Pb40）に10秒間浸漬した。その後、塗膜外観の観察と、外観に異常のたいとき（i）の密着性試験を行った。

（iii）耐湿試験

硬化塗膜を60℃、相対湿度90～95%の恒温恒湿中500hr放置する。その後、塗膜外観の観察と、外観*

*異常がないとき（i）の密着性試験を行った。

【0023】

【比較例1】ペーストa1をフェノール基板上に塗布後、180℃/3minの加熱を行い、次に10Mrad電子線照射を行い塗膜を作製した。そのうえにペーストb1を塗布し、10Mradの電子線照射を行い硬化させた。常態での密着性は100/100で問題がないものの、ハンダ浸漬試験で、ペースト間でハクリがみられた。また耐湿試験では、外観変化はないものの、密着性試験でペースト間でハガレと、一部基板とペーストとの間でハクリがみられた。

【0024】

【比較例2】サイメル303 25部、エポキシ樹脂AER661（旭化成工業（株）製）25部、p-トルエンスルホン酸0.01部、ブチルセロソルブ30部からなる熱硬化型ペーストをフェノール基板上に塗布し、160℃/30minの加熱を行い硬化させた。そのうえにペーストb1を塗布し、10Mradの電子線照射を行い硬化させた。常態では密着性100/100であるものの、ハンダ浸漬試験、耐湿試験において、ペースト間のハクリがみられた。

【0025】

【表1】

（部）

	ペースト a1	ペースト a2	ペースト a3	ペースト a4	ペースト a5
リボキシVR60 ¹⁾	40	25	35	25	15
エポライト80MFA ²⁾	10				
P4002 ³⁾		25			
サイメル303 ⁴⁾			15	25	35
p-トルエンスルホン酸			0.01	0.01	0.01
ブチルセロソルブ	30	30	30	30	30

1) エポキシアクリレート

昭和高分子（株）製

2) 同 上

共栄社油脂（株）製

3) ウレタンアクリレート

同 上

4) メラミン樹脂

三井サイアナミッド（株）製

【0026】

【表2】

	ペースト b 1	ペースト b 2
SP4010 ¹⁾	100	
M1100 ²⁾		100
タルク	100	100
フタロシアニンブルー	5	5

1) エポキシアクリレート 昭和高分子(株)製

2) ポリエステルアクリレート 東亜合成化学(株)製

【0027】

【表3】

実施例			1	2	3	4	5	6	7
第一層	ペースト a		a1	a2	a3	a4	a5	a1	a4
	加熱条件		180℃/3min						
第二層	ペースト b		b1	b1	b1	b1	b1	b2	b2
電子線照射			10Mrad						
評価	常態	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	ハンダ 浸漬 試験	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐湿 試験	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

【0028】

【表4】

		実施例	8	9	10	11
第一層	ペースト a		a2	a2	a3	a3
	加熱条件		180 ℃/3min			
第二層	ペースト b		b2	b2	b2	b2
加熱条件	電子線照射中		200℃		200℃	
	電子線照射後			160 ℃ 6min		160 ℃ 6min
		電子線照射	10Mrad			
評価	常態	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100
	ハンダ	外観	良好	良好	良好	良好
		浸漬試験	密着性	100/100	100/100	100/100
	耐湿試験	外観	良好	良好	良好	良好
		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100

【0029】

【発明の効果】本発明の硬化方法は、電子線を用いているため加熱硬化に比べ基板への熱の影響が大巾に低減で

き、長期信頼性が向上する。また、2つのペースト層を電子線で一度に硬化させるため、生産性の向上とともに、層間の密着性が向上する。